

Patent/Publication: JP62030124A SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE

**Bibliography****DWPI Title**

Sulphonated poly:aryl-ether! sulphone! solns. in mixt.of hydroxylic and ketone solvents, for semipermeable membrane prodn. for water purificn.

**English Title**

SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE

**Assignee/Applicant**

Standardized: ICI PLC

**Inventor**

PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU; DEIBITSUDO ROBAATO HOOMUZU; JIYON UIRIAMU SUMISU

**Publication Date (Kind Code)**

1987-02-09 (A)

**Application Number / Date**

JP1986117706A / 1986-05-23

**Priority Number / Date / Country**

GB198513103A / 1985-05-23 / GB

JP1986117706A / 1986-05-23 / JP

**Abstract**

No Abstract exists for this Record

**Classes/Indexing****IPC**

IPC Code(1-7) B01D 13/04 C08J 3/04 C08J 5/18 C08L 81/06

(7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	B01D 71/82	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
	C08L 81/00	20060101		
Core	C08L 81/06	20060101	-	-
	C08J 5/18	20060101		
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
Subclass	C08L 81/00	20060101	-	-
	-	-		

**ECLA**

B01D 67/00F10 B01D 71/68 C08J 3/09B+L81/06

**JP FI Codes**

B01D 13/04 N; B01D 71/68 ; B01D 71/82 500 ; C08J 3/04 Z; C08J 5/18 ; C08L 81/00 ; C08L 81/00 LRF; C08L 81/06 LRF

**JP F Terms**

4D006: GA03; GA06; GA41; MA01; MA07; MA25; MA31; MC63 X; MC74 X; NA04; NA10; NA13; NA17; NA18; NA62; PA01; PB03; PB08

4F070

4F071: AA64; AA78; AA88; AB17 A; AC05 A; AC07 A; AE19 A; AG32; AH02; BA02; BB01; BB02; BC01; BC02; BC12

4J002: CN03 1; DE02 7; EC03 7; EC04 7; EE03 6; GD05

**DWPI Manual Codes** Expand DWPI Manual Codes

## Legal Status

### INPADOC Legal Status

Get Family Legal Status

## Family

### Family

INPADOC Family (12)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198513103D0	1985-06-26	-	ICI PLC	SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL
DK198602437D0	1986-05-23	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	OPLOESNING AF POLYMERT MATERIALE
GR19861335A1	1986-08-28	PETER CARDEW TOWNSEND	ICI PLC	SOLUTIONS OF POLYMERIC MATERIALS
DK198602437A	1986-11-24	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	OPLAESNING AF POLYMERT MATERIALE
EP202849A2	1986-11-26	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	Solution of polymeric material
AU198657826A	1986-11-27	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS
JP62030124A	1987-02-09	PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU	ICI PLC	SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE
ZA198603715A	1987-02-25	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL
ES555282D0	1987-07-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA
ES198707121A1	1987-10-01	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA
EP202849A3	1988-01-07	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Solution of polymeric material
AU591902B2	1989-12-21	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS

## Description

No Description exists for this Record

## Citations

### Citation

 Expand Citing Patents (1)

Cited Patents (0)

Cited Non-patents (0)

## Other

### Index Terms

DÉSALINATE

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

Patent/Publication: EP202849A3 Solution of polymeric material

**Bibliography****Original Title**

Solution of polymeric material

**Assignee/Applicant**

Standardized: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

Original: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

**Inventor**

Cardew Peter Townsend; Holmes David Robert; Smith John William

**Publication Date (Kind Code)**

1988-01-07 (A3)

**Application Number / Date**

EP1986303635A / 1986-05-13

**Priority Number / Date / Country**

GB198513103A / 1985-05-23 / GB

EP1986303635A / 1986-05-13 / EP

**Abstract****Abstract**

A polymer solution contains a sulphonated polyarylethersulphone in a solvent mixture containing at least two components, one of which is a hydroxy group containing compound selected from water, an alkanol or a glycol and the other of which is a ketone. The solvent mixture typically has a delta-H in the range from 3 to 8.5; a delta-P in the range from 4 to 8 and a delta-D in the range 7.2 to 9.5. Each component of the solvent mixture is a liquid or low melting solid which is a non-solvent or poor solvent for the sulphonated polyarylethersulphone. Solvent mixtures which may be used include water and methyl ethyl ketone; water and acetone and ethylene glycol and acetone. The solutions can be used to produce an asymmetric membrane.

**Classes/Indexing****IPC**

IPC Code(1-7) **C08J 3/08** B01D 13/04 C02F 1/44 C08J 5/22 C08L 81/06  
(4)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	C08J 5/18 B01D 67/00 B01D 71/68 B01D 71/82 C08J 3/09 C08L 81/00 C08L 81/06	20060101 20060101 20060101 20060101 20060101 20060101 20060101	-	-
Core	C08J 5/18 B01D 67/00 B01D 71/00 C08J 3/02 C08L 81/00	20060101 20060101 20060101 20060101 20060101	-	-
Subclass	-	-	-	-

Original IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B01D 67/00 B01D 71/68 C08J 3/09	20060101 20060101 20060101	-	-
Core	B01D 67/00 B01D 71/00 C08J 3/02	20060101 20060101 20060101	-	-
Subclass	-	-	-	-

**DWPI Manual Codes** Expand DWPI Manual Codes**Legal Status****INPADOC Legal Status**

Gazette Date	Code	Description
2007-08-08	RIN1	INVENTOR (CORRECTION) CARDEW, PETER TOWNSEND
2007-08-08	RIN1	INVENTOR (CORRECTION) HOLMES, DAVID ROBERT
2007-08-08	RIN1	INVENTOR (CORRECTION) SMITH, JOHN WILLIAM
1991-06-26	18D -	DEEMED TO BE WITHDRAWN 1990-12-17
1989-06-07	17Q +	FIRST EXAMINATION REPORT 1989-04-24
1988-08-10	17P +	REQUEST FOR EXAMINATION FILED 1988-06-14
1988-01-07	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0202849 A3 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE
1986-11-26	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0202849 A2 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE

Get Family Legal Status

**EPO License** Expand License**EPO Procedural Status** Expand EPO Procedural Status**Family****Family**

INPADOC Family (12)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198513103D0	1985-06-26	-	ICI PLC	SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL
DK198602437D0	1986-05-23	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	OPLOESNING AF POLYMERT MATERIALE
GR19861335A1	1986-08-28	PETER CARDEW TOWNSEND	ICI PLC	SOLUTIONS OF POLYMERIC MATERIALS
DK198602437A	1986-11-24	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	OPLAESNING AF POLYMERT MATERIALE
EP202849A2	1986-11-26	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	Solution of polymeric material
AU198657826A	1986-11-27	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS
JP62030124A	1987-02-09	PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU	ICI PLC	SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE
ZA198603715A	1987-02-25	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL
ES555282D0	1987-07-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA
ES198707121A1	1987-10-01	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE

				POLIARILETERSULFONA
EP202849A3	1988-01-07	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Solution of polymeric material
AU591902B2	1989-12-21	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS

## Claims

No Claims exist for this Record

## Description

### Description

 Expand Description

## Citations

### Citation

Citing Patents (0)

 Expand Cited Patents (1)

 Expand Cited Non-patents (2)

## Other

### Attorney / Agent

Parr, Ronald Edward

### Designated States

**European patent:** AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-30124

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 J 3/04  
B 01 D 13/04  
C 08 J 5/18

識別記号

CEZ  
CEZ

庁内整理番号

Z-8115-4F  
N-8314-4D  
8115-4F※審査請求 未請求

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月9日

⑭ 発明の名称 スルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液

⑮ 特願 昭61-117706

⑯ 出願 昭61(1986)5月23日

優先権主張 ⑰ 1985年5月23日 ⑯ イギリス(G B) ⑯ 8513103

⑰ 発明者 ピーター タウンゼン イギリス国, マンチェスター, アームストン, ディビーハルム ウォーリングフォード ロード, 23

ド カーデュー イギリス国, チェシャー, フロツズハム, ブラッケン ウエイ 13

⑰ 発明者 デイビッド ロバート イギリス国, チェシャー, フロツズハム, ブラッケン ウエイ 13

ホームズ イギリス国, エスグブリュ 1 ピー 3 ジエイエフ, ロンドン, ミルバンク, (番地なし), インペリアル ケミカル

パブリック リミテッド ハウス

イド カンパニー

⑯ 代理人 弁理士 青木 朗 外4名

最終頁に続く

明細書の添付(内容に変更なし)  
明細書

## 1. 発明の名称

スルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液

## 2. 特許請求の範囲

1. 溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの溶液であって、該溶剤混合物が少なくとも2種類の成分を含有し、その各々がスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンのための非溶剤又は不良溶剤である低融点固体又は液体であり、その一方が水、アルコノール又はグリコールから選択されたヒドロキシル基含有化合物であり、そして他方がケトンである前記溶液。

2. 前記溶剤混合物が3~8.5の範囲のアルタ-H、4~8の範囲のアルタ-P、及び7.2~9.5の範囲のアルタ-Dを有する特許請求の範囲第1項に記載の溶液。

3. 前記溶剤混合物がヒドロキシル基含有化合物である1つの成分とケトンである第二成分とか

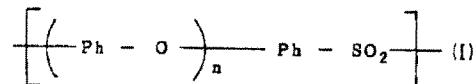
ら成る特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の溶液。

4. 前記溶剤混合物の1つの成分が6未満のアルタ-P及び5未満のアルタ-Hを有し、そして他方の成分が6以上のアルタ-P及び5以上のアルタ-Hを有する特許請求の範囲第3項に記載の溶液。

5. 前記溶剤混合物の各成分が約100 ppm以上のTLVを有する特許請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項に記載の溶液。

6. 前記溶剤混合物が、メチルエチルケトンと水、アセトンと水、又はエチレングリコールとアセトンから成る特許請求の範囲第1項~第5項のいずれか1項に記載の溶液。

7. 前記スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンが次の式(I)、



(式中、Phはフェニレン残基であり、そして基Phの少なくとも幾らかはスルホン化されており、

そして $\alpha$ は1又は2であり、そして $\beta$ の値はポリマー鎖にそって異なることができる)

で表わされる反復単位を有する特許請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の溶液。

8. 非対称半透膜の製造方法であつて、該方法が、溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの溶液を形成し、該溶液を支持体上に注型又は流延して該支持体上にフィルムを形成し、該支持体上の溶液の注型又は流延フィルムを凝固浴に浸漬し、そして該凝固浴から膜を回収することを含んで成り、そして溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの前記溶液において、該剤混合物が少なくとも2種類の成分を含有し、その各々がスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンのための非溶剤又は不良溶剤である低融点固体又は液体であり、その一方が水、アルコノール又はグリコールから選択されたヒドロキシル基含有化合物であり、そして他方がケトンであることを特徴とする方法。

9. 特許請求の範囲第8項の方法により得られ

ための補強支持体として機能する一層厚い多孔性層を有することにより特徴付けられる。

英國特許第1258851明細書は特殊な構造を有するスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンを開示している。これらの材料は、イオン交換樹脂として、そして電気透析、燃料セル用、浸透及び逆浸透を含む多数の用途のための膜の製造に適するものとして開示されている。ヨーロッパ特許第8894明細書は、簡単で且つ容易に調節することができるスルホン化技法により製造される他のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを開示しており、そしてこれらの材料もまた脱塩及び他の工程のための膜を製造するのに使用される。

スルホン化されたポリアリールエーテル、例えばスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの溶液の製造のために、該ポリマーのための種々の既知の溶剤、特にジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドのごとき非プロトン性極性溶剤が提案されている。これらの溶剤を単独で使

る膜を用いて逆浸透又は限外廻過を行うことにより、海水を脱塩し、又は塩水もしくは工業用排水を精製する方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

この発明はポリマー材料の溶液に関し、そしてさらに詳しくは、スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの非対称半透膜の製造のための前記溶液の使用に関する。

#### 〔従来の技術〕

限外廻過及び逆浸透のごとき分離工程において有用な膜はポリマー材料の溶液を注型又は流延することにより製造することができる。逆浸透のために使用することができる非対称半透膜は、フィルム形成性イオン交換材料の溶液を支持体上で注型又は流延し、そして次に該イオン交換材料のための非溶剤を用いてフィルムを凝固せしめることにより製造することができる。非対称半透膜は、膜の活性層として機能する薄い緻密層と該活性層

用することができるが、注型又は流延溶液は液体の混合物及び/又は膨潤剤を含有することが好ましく、そしてポリマーのための非溶剤である少なくとも1種類の材料、例えば水を含有することが好ましく、このような非溶剤はポリマーフィルムの凝固及び前記の非対称構造の形成を促進する。

D.R. Lloyd 及び共同研究者の一連の報告において、2つの成分から成りその一方が特定のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンのための実質的な非溶剤である溶剤混合物を用いる、スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンからの膜の製造方法が報告されている。Lloyd等の報告の多くにおいて、使用されるポリマーは一般に英國特許第1258851明細書の実施例において使用されているそれに一般的に類似している〔特に、ACSシンポジウム・シリーズ153、Synthetic Membranes Vol 1. A.F.Turbak 編、1981、327～350頁；Desalination、46(1983)327～334頁；及びJournal of Membrane Science、22(1985)1～29頁を参照のこと〕。

と]。ヨーロッパ特許第8894明細書に記載されているポリマーの使用はLloyd等、Polym. Mater. Sci. Eng., 50, 1984年5月、152~155頁に開示されており、そしてPoly. Mater. Sci. Eng., 51, 1984, 713~717にさらに詳細に記載されている。英國特許第1258851明細書のポリマーを使用する場合、Lloyd等は溶剤として典型的にはテトラヒドロフランとホルムアミドの混合物を使用する。ヨーロッパ特許第8894明細書のポリマーと共に使用される溶剤混合物は磷酸エチルとホルムアミドとの混合物である。Lloyd等の報告の幾つかにおいて注目される他の溶剤混合物はジオキサンとホルムアミドの混合物であるが、この混合物の使用の詳細は示されていない。本発明者等は、テトラヒドロフランとホルムアミドとの溶剤混合物と共に使用する場合、膜を製造する傾向があることを見出し、そしてヨーロッパ特許第8894明細書に開示されているタイプのポリマーをテトラヒドロフランとホルムアミドとの溶剤混合物と共に使用する場合、膜を製造

一ルエーテルスルホンのための非溶剤又は不良溶剤である低融点固体又は液体であり、その一方は水、アルカノール又はグリコールから選択されるヒドロキシル基含有化合物であり、そして他方はケトンである。

今後、便宜上、スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンを“スルホン化ポリスルホン”と称するであろう。

溶剤混合物の成分は周囲温度において液体であるか又は低融点固体である。“低融点固体”とは、周囲温度において固体であり、そして50℃以下の融点を有する材料を意味する。

溶剤混合物の成分はスルホン化ポリスルホンのための非溶剤又は不良溶剤であり、そしてポリマーは典型的には各成分に5重量%以下、好ましくは1重量%未満、特に0.1重量%未満の量で溶解する。

溶剤混合物の成分は、及びその比率は該溶剤混合物が特定の範囲のデルタ-H、デルタ-P及びデルタ-Dを有するような比率で存在する。さら

するために満足のいく溶液を得ることはできなかった。さらに、Lloyd等により広範に使用されているホルムアミドは20 ppmのTLVを有することが報告されており、そしてそれ故に使用に際し毒性災害を示す。

本発明者等の先行して公開されていないヨーロッパ特許出願公開第142973において、本発明者等は特定の特徴を有する少なくとも3種類の成分を含有する溶剤中スルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液を開示している。このような溶剤を使用することにより、フラックス(Flux)性と塩拒絶性の有用な組合せを有する非対称半透膜を製造することができる。本発明者等は今や、非対称半透膜の製造のために適当なポリマー溶液を得るために他の溶剤混合物を使用することができるを見出した。

この発明に従えば、溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの溶液が提供され、この溶剤混合物は少なくとも2種類の成分を含有し、各成物は該スルホン化されたポリアリ

に詳しくは、溶剤混合物は3~8.5の範囲のデルタ-H、4~8の範囲のデルタ-P、及び7.2~9.5の範囲のデルタ-Dを有する。

溶剤混合物の成分、及びそしてその比率は、少なくともスルホン化ポリスルホンの存在下で、該溶剤混合物が1つの液相を形成し、そして該溶剤混合物の成分のいずれも該溶剤混合物の他の成分と又はスルホン化ポリスルホンと反応せず又は複合体を形成しないようなものである。

溶剤混合物は便利にはヒドロキシル基含有化合物(以後単に“ヒドロキシ化合物”と称する)とケトンとのみから成る。

2成分から成る溶剤混合物において、

- a) 一方の成分が6未満のデルタ-Pを有し、そして他方の成分が6以上のデルタ-Pを有すること；及び／又は
- b) 一方の成分が5未満のデルタ-Hを有し、そして他方が5以上のデルタ-Hを有すること；が好ましい。この発明の2成分溶剤混合物においては、条件(a)及び(b)の両者が満足される。

好ましい溶剤混合物及び溶剤混合物の好ましい成分に言及する場合、デルタ-H、デルタ-D、及びデルタ-Pに言及される。デルタ-H、デルタ-D及びデルタ-Pは溶剤混合物の、及び溶剤混合物の成分である各材料の溶解度パラメータの成分であり、そして次の表現に關する。

以下余白

$$(\Delta\text{ルタ-0})^2 = (\Delta\text{ルタ-H})^2 + (\Delta\text{ルタ-D})^2 + (\Delta\text{ルタ-P})^2$$

ここで、デルタ-0は溶解度パラメータであり、そして次のように表現される。

$$(\Delta\text{ルタ-0}) = \left( \frac{\Delta E_v}{V} \right) +$$

ここで、

$\Delta E_v$ は分子凝集エネルギーであって、およそ  $\Delta H - RT$  に近く；

$\Delta H$ は蒸発潜熱であり；

Rは気体定数であり；

Tは絶対温度であり；そして

Vは分子容である。

さらに詳しくは、デルタ-Hは溶解度パラメータの水素結合成分であり、デルタ-Dは溶解度パラメータの分散成分であり、そしてデルタ-Pは溶解度パラメータの極性成分である。

溶解度パラメータの概念は科学文献中の多くの報告、例えば特に C.M. Hansen, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8, 1969年3月,

2~11頁に検討されている。溶解度パラメータが考慮されている他の報告は、例えば Chemical Reviews, 75 (1975) 731~753頁；及び Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 第2版、増刊号 (1971) 889~910頁である。

デルタ-H、デルタ-D及びデルタ-Pの一欄表は Hansen の報告に記載されており、そしてこれらを用いて溶剤混合物の成分として使用するために適当な材料を決定することができる。

ヒドロキシ化合物はアルカノールであることができ、そして好ましくは飽和脂肪族アルカノールである。アルカノール及びグリコールの両者は炭化水素鎖中にエーテル結合を含有することができる。ケトンは好ましくは飽和脂肪族ケトンである。

溶剤混合物の1つの成分は6未満のデルタ-P及びさらに5未満のデルタ-Hを有する材料であることができる。このような材料にはアセトン及びメチルエチルケトンが含まれる。前記のタイプの材料は好ましくは6以上のデルタ-P及び5以

上のデルタ-Hを有する材料と共に使用される。この後者のタイプの材料にはメタノール、ジエチレングリコール、及び水が含まれる。

溶剤混合物の成分として使用することができる他の成分は、6未満のデルタ-P及び5以上のデルタ-Hを有するものである。このような材料にはエタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、2-エトキシエタノール及び2-ブトキシエタノールが含まれる。これらの材料は好ましくは、上に特定した好ましい範囲のデルタ-H、デルタ-P及びデルタ-Dを有する溶剤混合物を提供するような1又は複数の他の材料と共に用いられる。

溶剤混合物を得るために他の材料及び材料の組合せを用いることができ、この場合該材料及びその組合せが上に特定した特性を有するポリマーの溶液及び溶剤混合物をもたらすことを条件とする。

溶剤混合物の成分は、核溶剤混合物が災害を起こす可能性が比較的少なく、そして特に毒性が低

いか又は無視できるものとなるものであることが好ましい。好ましくは、溶剤混合物の各成分は約100 ppm以上、そして特に200 ppm以上のTLVを有する。TLVの値は、1975年にAmerican Conference of Governmental Industrial Hygienistsにより発行された"TLVs for Chemical Substances and Physical Agents in Workroom Environment"に記載されている。後で詳細に検討するように、溶剤混合物の成分の1つが比較的揮発性であることが好ましく、そしてこのような材料は比較的低い引火点を有することが考慮されよう。従って、このような材料を含有する溶液の取扱は好ましくは引火源の存在しないところで行われる。

この発明2成分溶剤混合物は、水とメチルエチルケトン、水とアセトン、及びエチレングリコールとアセトンを包含する。

溶剤混合物中に溶解するスルホン化ポリスルホンは好ましくは、次の式(I)、

出典省略

で表わされる反応単位と共に有する。

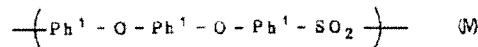
上記式において、

$\text{Ph}^1$ はフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基を表わし；

$\text{Ph}^2$ は1個又は2個の基- $\text{SO}_3\text{M}$ を有するフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基を表わし；

Mは水素原子、金属原子及び/又は基 $\text{NR}_4$ であって、基Mは同一であり又は異っており、そして基Mの比率は基- $\text{SO}_3$ の満たされていない原子価と結合するのに十分なものであり；そしてRは水素原子又はアルキル基である。

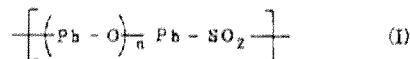
スルホン化ポリスルホンはまた、次の式(II)、



(式中、 $\text{Ph}^1$ は前記の通りである。)

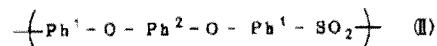
で表わされる反応単位を式(II)及び式(III)で表わされる反応単位と共に有する一定比率の非スルホン化コポリマーを含有することができる。

式(II)の反応単位において、 $\text{Ph}^2$ がオルト-又は

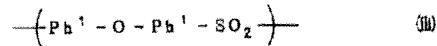


(式中、Phはフェニレン残基、好ましくはパラ-フェニレン残基を表わし、この基Phの少なくとも1つはスルホン化されており；そしてnは1又は2であり、そしてポリマー鎖にそつて異なることができる。)で表わされる反応単位を有するものである。

nの値が1のみ、又は2のみであるスルホン化ポリスルホンでもよいが、幾つかの反応単位についてはnが1であり、そして他の反応単位についてはnが2であるようなコポリマーを使用するのが好ましく、このタイプのポリマーは特にヨーロッパ特許No.894明細書中に記載されている。好ましいポリマーは次の式(III)、



で表わされる反応単位を、次の式(IV)、



パラ-フェニレン残基であれば典型的には1個の基- $\text{SO}_3\text{M}$ が存在し、他方 $\text{Ph}^2$ がメタ-フェニレン残基であれば典型的には2個の基- $\text{SO}_3\text{M}$ が存在する。 $\text{Ph}^2$ がオルト-フェニレン残基である場合、- $\text{SO}_3\text{M}$ 基は一方のエーテル基に対してパラ-であり他方のエーテル基に対してメタ-である位置に存在し、これ以上のスルホン化は- $\text{SO}_3\text{M}$ を相互にメタ-に位置せしめる。 $\text{Ph}^2$ がパラフェニレン残基である場合、- $\text{SO}_3\text{M}$ 基は一方のエーテル基に対してオルト-であり他方のエーテル基に対してメタ-の位置に存在する。 $\text{Ph}^2$ がメタ-フェニレン残基である場合、2個の- $\text{SO}_3\text{M}$ 基は一方のエーテル結合に対してオルト-であり他方のエーテル基に対してパラ位である位置に存在する。

スルホン化ポリマーは、反応単位(IV)及び(III)から成るコポリマーをスルホン化することによって製造することができる。このスルホン化は、コポリマーを濃硫酸(98 w/w%)に周囲温度にて溶解し、そしてこの混合物を、式(II)の反応単位中のサブユニット- $\text{O}-\text{Ph}^1-\text{O}-$ を実質上すべてスルホン

化するのに十分な時間にわたって攪拌することにより容易に行うことができる。スルホン化にかけられるコポリマーは適切には1～9.9モル%のユニット(I)及び対応する9.9～1モル%のユニット(I')を有し、そして特に2.5～6.7モル%のユニット(M)及び対応する9.7.5～3.3モル%のユニット(M')を有する。スルホン化は少なくとも9.0%のユニット(M)をユニット(I)に転換するように行う。濃硫酸を用いるスルホン化はヨーロッパ特許第8894明細書に記載されている。

スルホン化ポリスルホンは高分子量のポリマー材料であって、該ポリマーの換算粘度(RV)(25℃にて、ジメチルホルムアミド中該ポリマーの1重量%溶液として測定される)は0.2以上、そして好ましくは0.4以上である。ポリマーは2.5までのRVを与えるものであってもよいが、ポリマーのRVは2.0を超えないことが一般に好ましい。

スルホン化されるべきコポリマーは、便利には、所要の反復単位(I)及び(M)をもたらすモノマー混合物を用いて調製され、そしてこのためにユニット

(I)及び(M)はポリマー鎖にそってランダムに分布する。従って、スルホン化コポリマー中では、ユニット(I)及び(M)、並びに(I')もまたポリマー鎖にそってランダムに分布する。

スルホン化ポリスルホンは基-SO<sub>3</sub>Mを含有し、ここでMは水素、金属原子又は基NR<sub>4</sub>であることができる。Mが2価金属原子、特にアルカリ土類金属であるスルホン化ポリスルホンは本発明者等の先行して公表されないヨーロッパ特許出願公開第145305の対象であり、この明細書はさらにこのような2価金属塩の製造方法、及び非対称半透膜の製造のためのその使用を開示している。

この明細書において開示されるように、溶剤混合物の成分及びその比率が、該溶剤混合物が特定された範囲のデルターH、デルターP及びデルタードを有するようなものであることが好ましい。

本発明者等は、デルターH、デルターP及びデルタードの好ましい値はスルホン化ポリスルホンの性質に依存し、そして2価金属塩が使用される場合、デルターHの好ましい値はさらに限定された

範囲内、特に4～5.5の範囲内にあることを見出した。

この発明に従って使用される溶剤混合物は前記の系を包含する。

スルホン化ポリスチレンは溶剤混合物中に好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上、特に20重量%以上、例えば25～30重量%で溶解する。溶剤混合物中に溶解するポリマーの量は、得られた溶液が膜に注型又は流延することができる量であり、そしてこれは溶剤混合物の2成分に依存するのみならず、スルホン化ポリスルホン、ポリマーの分子量、及びポリマーのスルホン化の程度にも依存する。

後でさらに詳細に検討するように、この発明の溶液は膜の製造のために使用することができる。

メチルエチルケトンと水、アセトンと水、及びエチレングリコールと水のいずれかから成る溶剤混合物が、Mが水素原子であるスルホン化ポリスルホンから膜を製造するために使用された。

溶剤混合物の少なくとも1つの成分が、溶液を

注型又は流延する条件下で揮発発生であり、そして少なくとも部分的に揮発することが好ましい。好ましくは、溶剤混合物の残りの成分は、揮発性成分の幾らか又はすべての揮発によりスルホン化ポリスルホンが溶剤混合物の残りの成分中で不溶性になるようなものである。溶剤混合物の組成は好ましくは、溶剤混合物の一層揮発性の成分の揮発により、その中にスルホン化ポリスルホンが溶解していく混合物であってスルホン化ポリスルホンがそれから沈殿する混合物がもたらされるようである。

この明細書において検討するように、広範囲の溶剤混合物を使用することができる。式(I)及び式(I')の反復単位、そしておそらくさらに式(M)の反復単位を含有するスルホン化ポリスルホンのために、本発明者等は7.5重量%以上のメチルエチルケトンと残余部の水から成る混合物から満足すべき特徴を有する溶剤混合物を得た。溶剤混合物は8.0～9.0重量%のメチルエチルケトン及び残余部の水を含有し、例えば8.4重量%のメチルエチルケ

トン及び1.6重量%の水の混合物である。

他の溶剤混合物はアセトン及び水から成り、そして8.0重量%以上のアセトンと残余部の水を含有する。この溶剤混合物は便利には8.5~9.5重量%のアセトン及び残余部の水を含有し、例えば9.0重量%のアセトンと1.0重量%の水との混合物である。

他の溶剤混合物はエチレングリコール及びアセトンから成る。この溶剤混合物は便利には2.0~5.0重量%のエチレングリコール、典型的には40重量%までのエチレングリコールと残余部のアセトンとを含有する。

以下専白

任意の特定のスルホン化ポリスルホンにとって最も適当な混合物は、基本のポリマー構造(すなわち非スルホン化材料)に依存するだけでなく、ポリマーのスルホン化比にも依存する。本明細書において「スルホン化比率」とは、スルホン化ポリマー中のスルホン化フェニレン残基の数対スルホン化ポリマー中の未スルホン化フェニレン残基の数の比率を意味する。このスルホン化比率は  $C^{13}NMR$  によって測定するのが好ましいが、IR技術を使用することもできる。しかしながら、本発明者が見出したところによると、滴定(これはポリマーのイオン交換容量の測定値を与える)が一般に示すスルホン化の程度は、NMRまたはIRによる測定よりも低い。従って、滴定を使用することはできるが、スルホン化比率の測定用として好ましい技術ではない。一般に、スルホン化比率の低いポリマーの場合には、溶剤混合物のデルタ-1およびデルタ- $P$ の値を低下させた溶剤混合物が必要である。或る任意のスルホン化ポリマーにとって最も適した混合物は試験によって簡単に

確認することができる。

前記の溶液の調製は、任意の適当な形状(例えば粉末、チップ、顆粒)のスルホン化ポリスルホンを混合溶剤中に溶解して、好ましくはスルホン化ポリスルホン1.0~4.0重量%を含有する溶液を形成することによって実施することができる。

ポリマーの溶解および支持体上への注型又は流延は常温気温で実施することができるが、所望により、より低温またはより高温例えば0℃~100℃を使うこともできる。しかしながら、その温度は溶剤混合物のいずれの成分の沸点よりも低くすべきである点に注意されたい。

前記溶剤混合物中のスルホン化ポリスルホンの溶液は、膨潤剤を含有することができる。膨潤剤としては広範な材料を使用することができ、代表的には水溶性化合物特に二官能性カルボン酸である。マレイン酸が適当な膨潤剤である。膨潤剤の量は、特定の膨潤剤、スルホン化ポリスルホンおよび溶剤混合物に依存するが、一般には全組成物(膨潤剤、スルホン化ポリスルホンおよび溶剤混

合物)の重量の少なくとも1%であり、通常は全組成物の重量の10%を超えない。

スルホン化ポリスルホン溶液を、支持体上での注型又は流延によって膜に成形する。支持体上の流延は本質的に常温気温で実施することができるが、所望により、より低温またはより高温を使用することができる。支持体は例えば非孔質平面、例えばガラス板または金属板であることができる。あるいは多孔質支持体例えば織物であることができる。そして、適当な場合には、平面以外の形状をもつていることができる。充分な量の溶液を通常の方法で支持体上に注型又は流延すると所望の厚さ(必要により、適当な機械的手段によって調整することができる)のフィルムが得られる。製造するフィルムの厚さは好ましくは2.0μm~3.00μm、最も好ましくは5.0~25.0μm、特に7.5~20.0μmである。あるいは、中央マンドレルをもつダイに前記溶液を押し出し、一部の溶液を蒸発させ、傾いて繊維を凝固浴に通すことによって中空繊維を製造することができる。

支持体上の液体フィルムを短時間例えは10秒間～5分間界隈気にさらすことによって支持体上の液体フィルムから溶剤混合物の少なくとも1つの成分を少なくとも部分的に蒸発させてから、凝固浴に支持体上のフィルムを浸漬するのが有利である。凝固浴は水溶液例えは無機塩例えは塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムの溶液を含むことができ、あるいは例えは前記溶剤混合物の成分1種またはそれ以上から形成した液体混合物または非溶剤液体であることができる。凝固浴は金属塩例えは塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムの水溶液であることが好ましい。ラックス性のより高い膜を得るために、凝固浴は、膜の流延に使用した溶剤混合物の成分1種またはそれ以上と水との混合物であることができる。凝固浴の温度は一般に-20℃～60℃、好ましくは5℃以下である。凝固処理は1分間～数時間例えは5～60分間であることができる。

凝固処理後、膜を回収する。非孔質支持体の場合には膜を支持体から引き離すが、多孔質支持体

の場合には膜が支持体に接着して残る。回収した膜は構造を緩和するために加熱処理にかけることができる。このような加熱処理は、高温代的には70℃～150℃における無機塩水溶液中の浸漬を好ましくは含む。この加熱処理は、多孔質支持体例えは多孔質グラファイト、焼成ステンレススチールまたは非孔質支持体上の涙紙の間で膜を加圧(4～100kN/m<sup>2</sup>)に置いて実施することができる。調製し、そして加熱処理(行う場合)の後で、膜を好ましくは蒸留水で洗浄していすかの残留溶剤および/または遊離イオン種を除去し、そして脱いて必要になるまで蒸留水中で貯蔵する。

本発明方法によって製造した膜は、通常の逆浸透または膜外涙過の技術によって広範な水性または非水性溶液の処理に使用することができる。特に、水例えは塩水および産業排水の精製に使用することができる。前記の膜はガス分離に使用することもできる。

膜の物性のばらつきの可能性を減少させるため

に、注型又は流延溶液の調製工程、注型又は流延工程および凝固工程のすべての段階を、時間と温度と湿度との注意深い制御条件下で実施することが望ましい。流延およびその後の蒸発の際に、湿度が相対湿度約65%を超えないこと、例えは相対湿度35～50%の範囲であることが好ましい。

本発明の膜を使用することのできる逆浸透セルを示す添付図面に沿って説明する。

セルは、膜(2)によって内部を2つの部分(セクション)に分けた閉鎖容器(1)からなる。膜(2)は多孔質材料例えは涙紙のシート(3)と接触し、シート(3)は多孔質板(4)[これは半透性ではなく、膜(2)の機械的変形の防止を補助する]によって支持される。膜(2)、シート(3)および多孔質板(4)はそれらの端部を締めて固定し、端部付近の漏れを防止する。容器(1)は膜(2)によって大セクション(5)と小セクション(6)とに分割されている。大セクション(5)には、液体の供給および除去用に2本のパイプライン(7)(8)が設けてある。

小セクション(6)にはパイプライン(9)が設けてある。使用する際には、加圧下の液体、例えは圧力4MN/m<sup>2</sup>のもとでの塩化ナトリウム溶液(約0.2重量%)水溶液を、パイプライン(7)から容器(1)のセクション(5)に通し、パイプライン(8)から排出する。圧力を十分にして逆浸透を起こすと、一部分の水は膜(2)を通過してセクション(6)に入り、そこからパイプライン(9)を通って排出される。この装置は界隈気温(約25℃)で運転することができるが、より高温を使用してもよい。連続法では、容器(1)のセクション(6)に更にパイプラインを接続することができ、これによって、吸引すべき液体であるキャリア液体の連続流をセクション(6)に通す。その他の変形および変法を当業者に公知の恩恵で実施することができる。

#### 【実施例】

以下、実施例によって本発明の各種の態様を説明するが、これは本発明を限定するものではない。

以下の実施例において部およびものは特に断らない限り量はによる。

## 例1及び2

前記で定義したユニット(I)約2.0モル%と前記で定義したユニット(II)約8.0モル%〔ここでPh<sup>1</sup>とPh<sup>2</sup>とはp-フェニレンを基であり、Mは水素原子である〕とを含み、スルホン化比率1:1.0であり、そして前記で定義した換算粘度0.82のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを、25°Cの温度で溶剤混合物に溶解して溶剤混合物中のコポリマー3.3重量%の溶液を得た。使用した溶剤混合物の詳細を以下の第1表に示す。

以下余白

例 No.	溶剤混合物		デルタ値 (a)
	成 分	組成 (重量%)	
1	水	1	D 7.53
	メチルエチルケトン	8.4	P 5.9 H 4.4
2	水	1.0	D 7.45
	アセトン	9.0	P 5.9 H 4.5

## 第1表の注

(a) 溶剤混合物のデルタ値で、Dはデルタ-D値、Pはデルタ-P値、そしてHはデルタ-H値である。

メッシュ寸法3.0μmのゲージを通して溶液を通過し、20~30分間2000rpmで遠心分離した。

溶液をガラス板上に流延し、黄銅スプレーダーを

使用して所望の厚さのフィルムを板上に成形した。空气中で1分間蒸発した後、蒸留水中において約0で30分間浸漬することによってフィルムの凝固を実施した。ガラス板およびその上に成形された膜を水から取り出し、ガラス板から膜を取りはずした。膜を蒸留水で洗浄し、試験に使用まで蒸留水中に貯蔵した。

回収した膜は、前記した形の装置を使用して試験した。その装置において、膜を多孔質支持体と接触させて配置し、その露出側(流延の際に空気にならされた側)を、ゲージ圧6.00psi(4.14MNm<sup>-2</sup>)および温度25°Cで膜の表面を横切ってポンプ移送される塩化ナトリウム(0.2重量%)水溶液の連続流にさらした。膜を通過した液体を分析した。こうした3種の実験の結果を第2表に示す。

以下余白

## 第2表

例 No.	フィルムの長さ (mm)	フラックス (m <sup>3</sup> /日)	SR (%)
	(b)	(c)	(d)
1	0.15	0.28	76.9
2	0.15	0.33	79.1

## 第2表の注

(b) 例の番号は第1表に示した溶剤混合物に相当する。

(c) フラックス(flux)は1日に膜(1m<sup>2</sup>の面積)を通過する溶液の体積(m<sup>3</sup>)であり、m<sup>3</sup>/日で表わす。

(d) SRは塩拒否(Salt Rejection)の率であり、膜セルに供給された溶液の導電率を測定し、そして膜を通過する溶液の導電率を測定し、更に関係式

$$\text{塩抵抗} (\%) = \left( 1 - \frac{\text{透過液の導電率}}{\text{供給液の導電率}} \right) \times 100$$

から与えられる。

例3～5

種々の比率のポリマー、及び種々の比率のエチレンクリコールとアセトンとの溶剤混合物を用いて、例1及び2の方法を反復した。

使用した溶剤の詳細及び得られた結果を第3表に示す。

以下省略

第3表

例 系 列	成 分 (e)	組 成 (基 準 物)	アル ク タ ー (a)	フィ ル ム ( ■ ) 厚 さ	フ ラ ク ス ( m/ 日 ) (e)	S. R. ( %) (d)	
						S. R. ( %) (d)	S. R. ( %) (d)
3	P	2.0	D 7.71	0.15	1.51	6.5.6	
	E	2.0	P 5.2				
	A	6.0	H 5.2				
4	P	3.3.3	D 7.77	0.15	1.51	6.2.5	
	E	4.3.3	P 5.2				
	A	2.3.3	H 6.0				
5	P	2.0	D 7.78	0.15	0.3.6	7.8.7	
	E	3.0	P 5.2				
	A	5.0	H 6.2				

注 (a) 第1表の(a)に記載した通りである。

(b) 及び(c)いずれも第2表の注に記載した通りである。

(e) 成分中

Pは例1及び2において使用されたスルホン化されたポリアールエーテルスルホンコポリマーであり；

Eはエチレンクリコールであり；そして

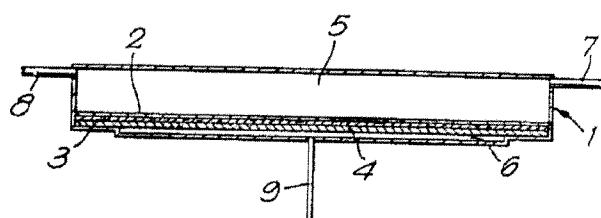
Aはアセトンである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による膜を使用することのできる逆浸透セルの説明図である。

1…容器；2…膜；5，6…セクション；7，8，9…パイプライン。

以下省略



第1図

## 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 厅内整理番号  
C 08 L 81/06 L R F 2102-4J

⑥発明者 ジョン ウィリアム  
スミス イギリス国, リバプール, ウオルトン, エイボン クローズ, 17

## 手 続 捕 正 書 (方式)

昭和61年8月7日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和51年特許願第117706号

## 2. 発明の名称

スルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液

## 3. 捕正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 インペリアル ケミカル  
イングストリーズ パブリック  
リミティド カンパニー

## 4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号  
静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青木 明 (青木明  
(外4名) 印鑑)

## 5. 捕正命令の日付

昭和61年7月29日 (発送日)

## 6. 捕正の対象

明細書

## 7. 捕正の内容

明細書の净書 (内容に変更なし)

## 8. 添附書類の目録

净書 明細書

1通